

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-299399  
 (43)Date of publication of application : 11.10.2002

(51)Int.CI. H01L 21/66  
 G01N 21/35

(21)Application number : 2001-104617

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 03.04.2001

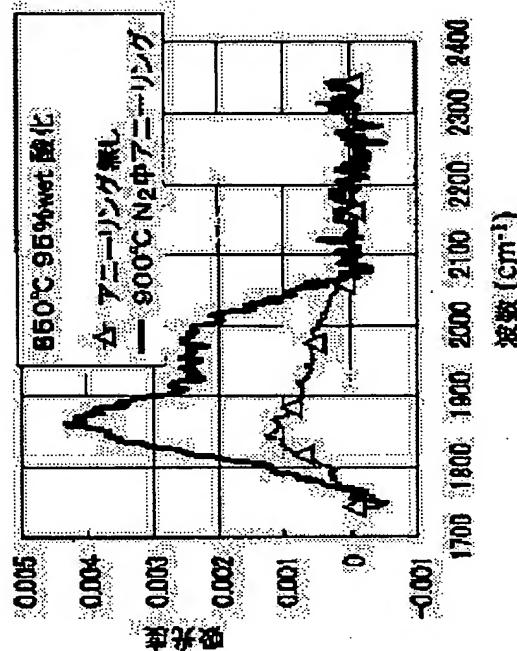
(72)Inventor : UEHARA MASAMITSU  
 SATO YUZURU  
 SHIMADA HIROYUKI  
 TANAKA KAZUO

## (54) METHOD AND SYSTEM FOR EVALUATING OXIDE FILM

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method and a system for evaluating an oxide film in a short time without destroying a sample.

**SOLUTION:** State of an oxide film is evaluated by measuring the frequency distribution range of 1,750–2,400 cm<sup>-1</sup> when the frequency distribution is measured after infrared rays have passed through a sample or reflected on the sample.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's

[decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-299399

(P2002-299399A)

(43)公開日 平成14年10月11日 (2002. 10. 11)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 01 L 21/66  
G 01 N 21/35

識別記号

F I

H 01 L 21/66  
G 01 N 21/35

テーマコード(参考)

Q 2 G 0 5 9  
Z 4 M 1 0 6

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願2001-104617(P2001-104617)

(22)出願日

平成13年4月3日 (2001. 4. 3)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 上原 正光

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 佐藤 誠

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100095728

弁理士 上柳 稲善 (外1名)

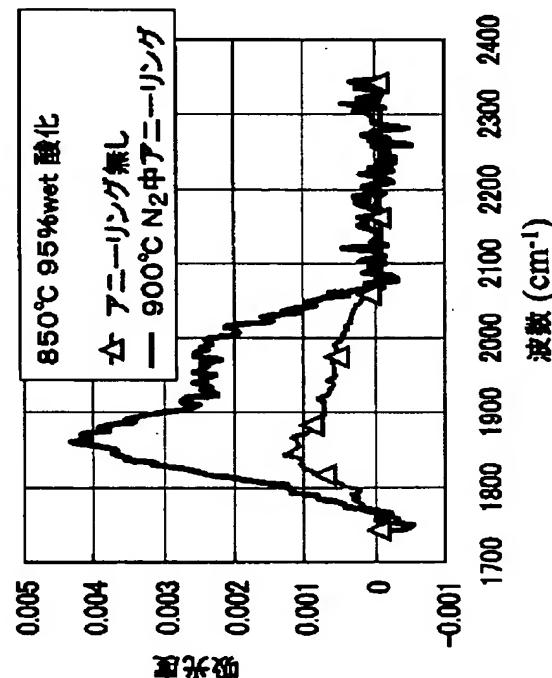
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸化膜評価方法と評価装置

(57)【要約】

【課題】検査体を破壊せずに、短時間で酸化膜の状態を評価する方法と装置を提供する。

【解決手段】赤外線が検査体を透過または反射した後の波長分布を測定する際に、 $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の波数分布範囲を測定することにより、酸化膜の状態を評価する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】酸化膜が形成された検査体に赤外線を照射し、該赤外線が前記検査体を透過または反射した後の波長分布を測定することにより酸化膜の状態を検査する方法において、該波長分布の内、 $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲を測定することにより、酸化膜の状態を評価する酸化膜評価方法。

【請求項2】赤外線放射体と該赤外線を検査体に照射する手段と該照射された赤外線を分光し検出する手段とから主に構成され、前記分光して検出する範囲を波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲を測定することにより、酸化膜の状態を評価する酸化膜評価装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、シリコン基板上に形成された酸化膜および酸化膜とシリコン基板の界面付近の酸化膜評価を行う方法および酸化膜評価装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来の酸化膜の評価方法では、たとえば酸化膜が形成されたシリコン基板を細かく切断し、切断の際に形成される原子構造の乱れを適当なエッティング液で除去してから、電子スピン共鳴（以下ESRと呼ぶ）測定装置を用いて極低温で長時間かけてスピノン状態を測定する方法や装置が用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかし従来の酸化膜の評価方法では検査体を破壊してしまうばかりでなく、測定までに必要とされるエッティング等の前処理が煩雑で測定自体も長時間を有するという課題があった。そこで、本発明は、上記課題を解決し、検査体を破壊せずに短時間で酸化膜の状態を評価する方法と装置を提供することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明の酸化膜評価方法は、酸化膜が形成された検査体に赤外線を照射し、該赤外線が前記検査体を透過または反射した後の波数分布を測定することにより酸化膜の状態を検査する方法において、該波数分布の内、 $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲を測定することにより、酸化膜の状態を評価することを特徴とする。また赤外線放射体と該赤外線を検査体に照射する手段と該照射された赤外線を分光し検出する手段とから主に構成され、前記分光して検出する範囲を波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲を測定することにより、酸化膜の状態を評価することを特徴とする。

【0005】上記構成によれば、単に赤外線を検査体に照射し、その反射光または透過光を測定するだけですむために、シリコン基板等の検査体を破壊することなく酸化膜の評価を行うことが出来るという効果を有する。また検査体からの赤外線の反射光や透過光の特定の波数範

囲だけを測定するだけで済み、短時間で測定できるという効果も有する。

## 【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を説明する。

- (実施例1) 表面が(100)面であるP型のシリコン結晶基板を、相対湿度95%の水蒸気雰囲気中で850°Cに加熱し、前記シリコン結晶基板表面に平均膜厚が13.8nmとなるように酸化膜を形成した。この時、平均の表面粗さは0.36nm、酸化膜とシリコン結晶基板間の界面の平均粗さは0.45nmであった。この酸化膜を形成したシリコン結晶基板表面に極浅い角度で照射した赤外線の反射光を分光し、 $50\text{cm}^{-1}$ 以上 $4000\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲で吸収スペクトルを測定したところ、波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲に、図1に示すような吸収特性を得た。この領域の赤外線吸収の原因と帰属を解明するために、シリコン結晶およびシリコン酸化物ならびにシリコン酸化膜とシリコン結晶の界面を含む領域について、全電子を考慮した非経験的量子化学計算を繰返し行った結果、上記波数領域の吸収は、シリコン酸化物中およびシリコン酸化膜とシリコン結晶の界面付近に存在するシリコン原子に属する電子で他の原子との結合に預からない電子（以下ダングリング電子と呼ぶ）が、雰囲気中に混在する水分子から奪った水素原子と結合した結果生成した結合に関係する吸収群であることが判明した。この酸化膜を形成したシリコン結晶基板を複数に切断し、各々の分析測定に必要な前処理を行った後、ESR測定、透過型電子顕微鏡（以下TEMと呼ぶ）での断面観察、表面を段階的に化学エッティングを施しながら深さ方向の電子状態のエックス線光電子分光（以下XPSと呼ぶ）分析、ラザフォード背面散乱（以下RBSと呼ぶ）分析等を行って詳細に前期吸収の帰属を調査した結果とも一致した。図2に、本発明に使用した酸化膜を形成したシリコン結晶基板のTEM断面観察結果の一例を示す。この酸化膜を形成したシリコン結晶基板を、窒素雰囲気中900°Cでアニーリングを行った後、再び上記と同様に基板表面に極浅い角度で照射した赤外線の反射光を分光したところ、波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲に、図1に示すように吸収強度が大きくなつた。この原因も、同様にTEM観察、XPS分析、RBS分析等で解析した結果、窒素中に微量に混入している水分子から奪った水素原子とダングリング電子を持ったシリコン原子との結合度合いが増加していることであることが判明した。したがつて、界面電荷の発生等の電気的特性を悪化させる、シリコン酸化膜やシリコン酸化膜とシリコン基板との界面中に存在するダングリング電子を水素原子で結合させて補償し、電気的特性を向上させている度合いを、本発明の方法を用いて吸光係数を比較することで、容易に判定することが出来る。
- 【0007】（実施例2）表面が(100)面であるP

型シリコン結晶基板を、5%以下の酸素雰囲気中で900°Cに加熱し、前記シリコン結晶基板表面に平均膜厚が13.5nmとなるように酸化膜を形成した。この時、平均の表面粗さは0.36nm、酸化膜とシリコン結晶基板間の界面の平均粗さは0.45nmであった。実施例1と同様にして、この酸化膜を形成したシリコン結晶基板表面に極浅い角度で照射した赤外線の反射光を分光し、 $50\text{cm}^{-1}$ 以上 $4000\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲で吸収スペクトルを測定したところ、波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲に、図3に示すような吸収特性を得た。この領域の赤外線吸収の原因と帰属は、実施例1と同様な量子化学計算解析や分析解析手法で解明をった結果、上記波数領域の吸収は、シリコン酸化物中およびシリコン酸化膜とシリコン結晶の界面付近に存在するシリコン原子に属する電子で他の原子との結合に預かららない電子（以下ダンギング電子と呼ぶ）が、雰囲気中に混在する水分子から奪った水素原子と結合した結果生成した結合に関係する吸収群であることが判明した。この酸化膜を形成したシリコン結晶基板を、窒素雰囲気中900°Cでアニーリングを行った後、再び上記と同様に基板表面に極浅い角度で照射した赤外線の反射光を分光したところ、波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲に、図1に示すように吸収強度が大きくなつた。この原因も、実施例1と同様に解析した結果、窒素中に微量に混入している水分子から奪った水素原子とダンギング電子を持ったシリコン原子との結合度合いが増加していることが判明した。したがつて、界面電荷の発生等の電気的特性を悪化させる、シリコン酸化膜やシリコン酸化膜とシリコン基板との界面中に存在するダンギング電子を水素原子で結合させて補償し、電気的特性を向上させている度合いを、本発明の方法を用いて吸光係数を比較することで、容易に判定することが出来る。

**【0008】**（実施例3）図4は、本発明の酸化膜評価装置の実施例の一例である。シリコン結晶基板1をテーブル2上に設置できるようになっており、シリコン結晶基板1上にはスペーサ3をはさんで反射プリズム4が $0.01\mu\text{m}$ から1ミクロン程度の隙間5を形成するように設置されている。シリコン結晶基板1はその上面（反射プリズム4に面した面）が酸化膜を形成してある。

**【0009】**赤外線照射体6から放射された赤外線ビーム7は、図に示すように、反射プリズム4の端面から進

入し、これも図に示すように反射プリズム4中の天井壁面と隙間5をはさんだシリコン結晶基板1の表面とを繰返し反射しながらシリコン結晶基板1の表面に形成されている酸化膜の情報を含み、やがて反射プリズム4の他の端面から外に出て、赤外線分光検知器8によって、波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲の吸収特性を得る。このような簡単な構成で、検査体を破壊せずに極めて短時間で、シリコン酸化膜やシリコン酸化膜とシリコン基板との界面中に存在するダンギング電子を水素原子で結合させて補償し、電気的特性を向上させている度合いを、容易に判定することが出来る。

#### 【0010】

**【発明の効果】**以上述べたように、本発明を用いることにより、赤外線が検査体を透過または反射した後の波数分布の内、 $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の波数分布範囲を測定することにより、検査体を破壊せずに極めて短時間で、酸化膜の状態を容易に判定することが出来る。

#### 【図面の簡単な説明】

**【図1】**相対湿度95%の水蒸気雰囲気中で850°Cに加熱して酸化膜を形成したシリコン結晶基板表面およびその後900°Cでアニーリングを行ったシリコン結晶基板表面から得られた、本発明による波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲の赤外線吸収特性の測定結果を示す図。

**【図2】**本発明に使用した酸化膜を形成したシリコン結晶基板のTEM断面観察結果の一例を示す図。

**【図3】**相対湿度5%以下の酸素雰囲気中で900°Cに加熱して酸化膜を形成したシリコン結晶基板表面およびその後900°Cでアニーリングを行ったシリコン結晶基板表面から得られた、本発明による波数が $1750\text{cm}^{-1}$ 以上 $2400\text{cm}^{-1}$ 以下の範囲の赤外線吸収特性の測定結果を示す図。

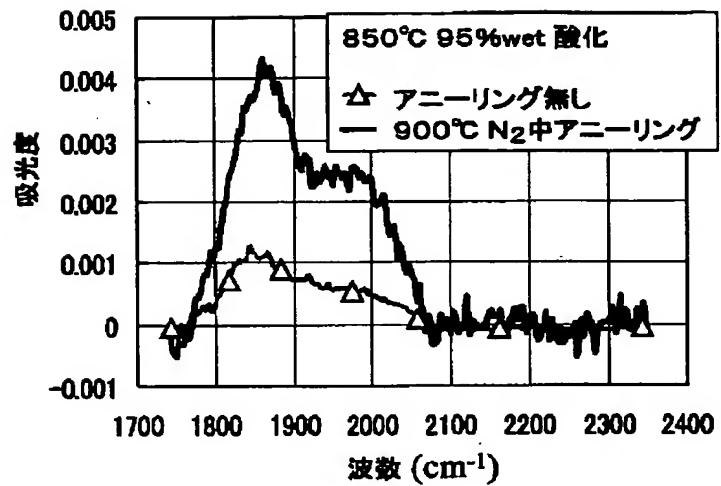
**【図4】**本発明の酸化膜評価装置の一実施例を示す図。

#### 【符号の説明】

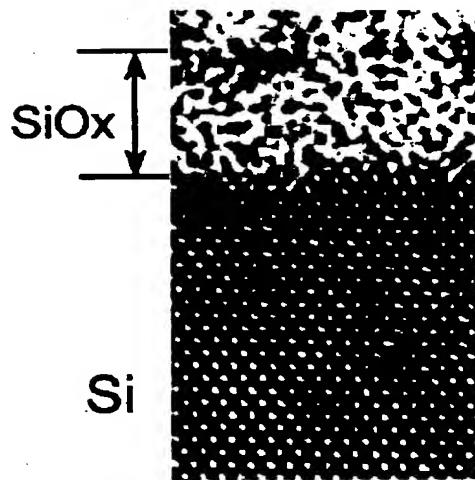
- 1 シリコン結晶基板
- 2 テーブル
- 3 スペーサ
- 4 反射プリズム
- 5 隙間
- 6 赤外線放射器
- 7 赤外線ビーム
- 8 赤外線分光検知器

40 8 赤外線分光検知器

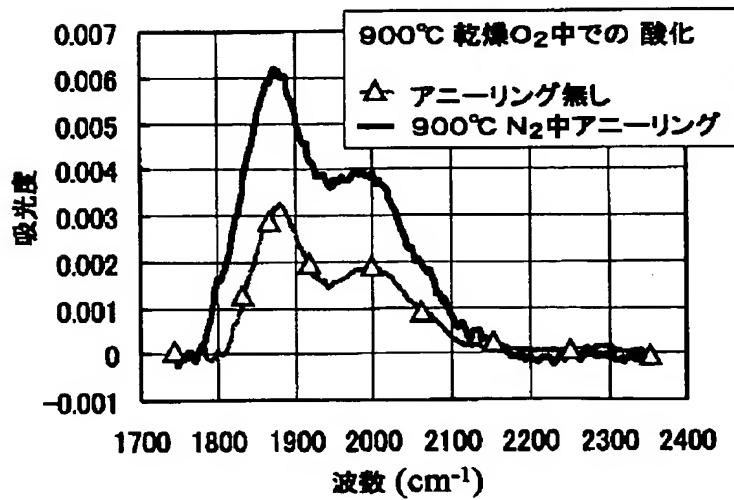
【図1】



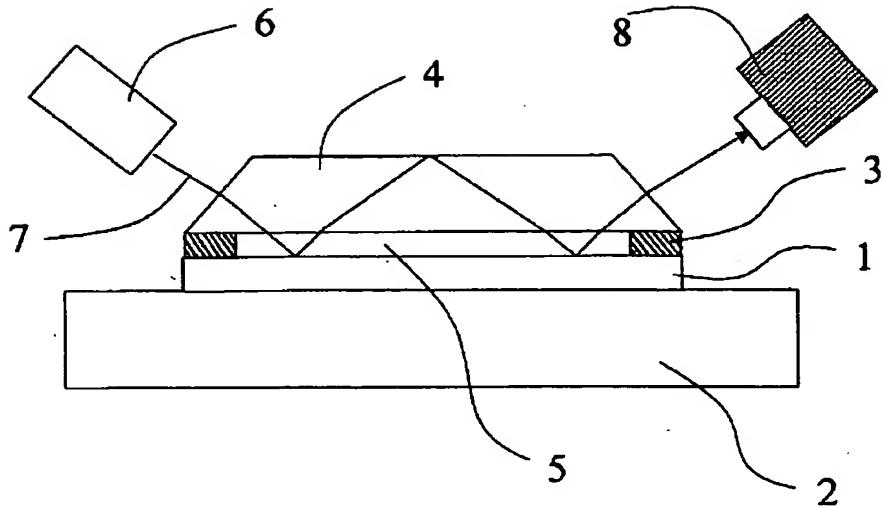
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 島田 浩行  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
一エプソン株式会社内

(72)発明者 田中 和雄  
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
一エプソン株式会社内

Fターム(参考) 2G059 AA05 BB16 EE01 EE02 EE12  
GG00 HH01 HH06 JJ12 KK01  
4M106 AA01 AA13 BA08 CA27 DH13